

1/7/6

DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX

(c) 2006 The Thomson Corp. All rts. reserv.

007758723

WPI Acc No: 1989-023835/198903

Thermoplastic resin compsn. with good heat stability - has continuous polyamide phase with dispersed polyphenylene ether phase contg. micro-dispersion of polyethylene aromatic polyvinyl copolymer

Patent Assignee: ASAHI KASEI KOGYO KK (ASAH )

Inventor: KASAI K; TSUNETANI M

Number of Countries: 016 Number of Patents: 011

Patent Family:

| Patent No         | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|-------------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| WO 8810285        | A    | 19881229 | WO 88JP624  | A    | 19880623 | 198903 B |
| <u>JP 1079258</u> | A    | 19890324 | JP 88154826 | A    | 19880624 | 198918   |
| EP 321580         | A    | 19890628 | EP 88905563 | A    | 19880623 | 198926   |
| CN 1030776        | A    | 19890201 |             |      | 198951   |          |
| US 5109052        | A    | 19920428 | US 91727350 | A    | 19910708 | 199220   |
| CA 1326721        | C    | 19940201 | CA 570232   | A    | 19880623 | 199410   |
| EP 321580         | A4   | 19910403 | EP 88905563 | A    | 19880000 | 199515   |
| JP 2641507        | B2   | 19970813 | JP 88154826 | A    | 19880624 | 199737   |
| RU 2076122        | C1   | 19970327 | SU 4356605  | A    | 19880623 | 199743   |
|                   |      |          | WO 88JP624  | A    | 19880623 |          |
| EP 321580         | B1   | 19981230 | EP 88905563 | A    | 19880623 | 199905   |
|                   |      |          | WO 88JP624  | A    | 19880623 |          |
| DE 3856287        | G    | 19990211 | DE 3856287  | A    | 19880623 | 199912   |
|                   |      |          | EP 88905563 | A    | 19880623 |          |
|                   |      |          | WO 88JP624  | A    | 19880623 |          |

Priority Applications (No Type Date): JP 87159098 A 19870626; JP 87156581 A 19870625

Cited Patents: JP 56049753; JP 62081449; JP 62127339; JP 62151456; JP 62253652; No-Citns.

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 8810285 A J 71

Designated States (National): SU US

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE

EP 321580 A E

Designated States (Regional): BE DE FR GB IT NL

US 5109052 A 16 Div ex patent US 233613

JP 2641507 B2 18 C08L-071/12 Previous Publ. patent JP 1079258

RU 2076122 C1 28 C08L-071/12

EP 321580 B1 E C08L-077/00 Based on patent WO 8810285

Designated States (Regional): BE DE FR GB IT NL

DE 3856287 G C08L-077/00 Based on patent EP 321580

Based on patent WO 8810285

CA 1326721 C C08L-071/04

Abstract (Basic): WO 8810285 A

A thermoplastic resin compsn. consists of a continuous phase (B) containing a polyamide (such as polycapramide; polyhexamethylene adipamide, sebacamide, dodecanediamide, undecanediamide or decanediamide; poly(phthalic acid/hexamethylenediamine); poly(adipic

TM/TM(1)

BEST AVAILABLE COPY

acid/m-xylylenediamine) or poly(terephthalic acid/adipic acid/hexamethylenediamine)); in this is dispersed (A) a polyphenylene ether (such as poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene) ether, or a copolymer ether of 2,6-dimethylphenol and 2,3,6-trimethylphenol). In the phase (A) is microdispersed (C) a block copolymer contg. (i) a block copolymer of an olefin and a vinylic aromatic contg. 25-85% (wt.) of the latter and having no. average mol.wt. below 300000; and opt. (ii) a block copolymer of a diene and a vinylic aromatic contg. 25-85% (wt.) of the latter.

The wt. ratio of the components is (A) 25-70%; (B) 25-70%; (C) 2-25%. The particle size of (A) is 0.1-10 micro-m (pref. 0.2-5 micro-m). If (C) contains (i) and (ii) then (i)/(ii) is 2/8-8/2. Pref. in (C) (i) has no. average mol.wt. 45000-300000 (esp. 50000-200000) and defined by (I), where M is the no. average mol.wt. of (i); S is the proportion of vinylic aromatic monomer in (i). The compsn. may also contain a graft copolymer contg. an unsatd. dicarboxylic acid in the graft; at a proportion of 0.5-15 pts. per 100 pts. (A)+(B)+(C).

USE/ADVANTAGE - The compsn. has good thermal stability; deformation, oil and impact resistance; and rigidity. It is suitable for use in the automobile industry and in electronics.

O/O

Abstract (Equivalent): US 5109052 A

A thermoplastic resin compsn. comprises (A) a polyphenylene ether. (B) a polyamide and (C) a mixt. of a hydrogenated block copolymer (a) with a non-hydrogenated diene block copolymer (b). (a) consists of at least one vinyl aromatic polymer block comprised of vinyl aromatic cpd. units and at least one olefin polymer block comprised of olefin cpd. units. The olefin polymer block has an ethylenic unsatn. deg. of up to 20%. (a) has a vinyl aromatic cpd. content of 25-85 wt.% and a no. average mol. wt. of 45,000-300,000 and both satisfy the relationship  $M$  is at least  $225,000 - (5,000XS)$  (where ( $M$  = no. average mol.wt.;  $s$  = vinyl aromatic cpd. content of (a))). (b) consists of at least one vinyl aromatic polymer block comprised of vinyl aromatic cpd. units and at least one diene polymer block comprised of conjugated diene cpd. units.

USE/ADVANTAGE - The compsn. has an excellent balance of thermal stability, heat distortion resistance, impact resistance, oil resistance, stiffness etc., and is useful as an engineering material in the fields of automobiles and electronic industries.

Derwent Class: A28; A85; A95

International Patent Class (Main): C08L-071/04; C08L-071/12; C08L-077/00

International Patent Class (Additional): C08K-005/01; C08L-053/02; C08L-053-00; C08L-071/12; C08L-077-00; C08L-071-12; C08L-077/00; C08L-053-02

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-79258

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和64年(1989)3月24日  
C 08 L 71/04 LQP 8830-4J  
77/00 LQV 7224-4J  
//(C 08 L 71/04  
77:00  
53:00)  
(C 08 L 77/00  
71:04  
53:00)

審査請求 未請求 請求項の数 20 (全23頁)

⑭ 発明の名称 新規な熱可塑性樹脂組成物

⑮ 特 願 昭63-154826

⑯ 出 願 昭63(1988)6月24日

優先権主張 ⑰ 昭62(1987)6月25日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭62-156581

⑳ 昭62(1987)6月26日 ㉑ 日本(JP) ㉒ 特願 昭62-159098

⑳ 発 明 者 常 谷 正 己 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式  
会社内

㉑ 発 明 者 笠 井 康 治 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式  
会社内

㉒ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉓ 代 理 人 弁理士 阿 形 明

明 細 書

ロック共重合体混合物

1. 発明の名称 新規な熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1 (A) ポリフェニレンエーテル、

(B) ポリアミド、及び

(C) ビニル芳香族化合物単位を主体とする重合体ブロックとオレフィン化合物単位を主体とする重合体ブロックとから構成され、該オレフィン化合物単位を主体とする重合体ブロックのエチレン性不飽和度が20%を超えず、かつ該ビニル芳香族化合物単位の含有率が25~85重量%である数平均分子量300,000以下の水添ブロック共重合体(a)、又はこの水添ブロック共重合体(a)と、ビニル芳香族化合物単位を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロックとから構成され、該ビニル芳香族化合物単位の含有率が25~85重量%であるジエンブロック共重合体(b)とを、重量比2:8ないし8:2の割合で含有するブ

ロ含有し、これらの3成分の合計量に基づく含有量が(A)成分25~70重量%、(B)成分25~70重量%及び(C)成分2~25重量%の範囲にあり、かつ(B)成分が連続相を形成し、この連続相中に(A)成分が平均粒子径0.1~10 $\mu$ mの分散相として存在し、さらに実質上すべての(C)成分が該分散相中にミクロ分散した状態で存在していることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

2 (C)成分が水添ブロック共重合体(a)である請求項1記載の組成物。

3 (C)成分が水添ブロック共重合体(a)とジエンブロック共重合体(b)との混合物である請求項1記載の組成物。

4 水添ブロック共重合体(a)が、数平均分子量45,000~300,000であり、かつビニル芳香族化合物単位の含有率S(重量%)と数平均分子量Mとが、

$$M \geq 225,000 - (5,000 \times S)$$

の関係を満たすものである請求項1ないし3のい

ずれかに記載の組成物。

5 水添ブロック共重合体(a)のビニル芳香族化合物単位の含有率及び数平均分子量が、それぞれ33～60重量%及び50,000～200,000である請求項4記載の組成物。

6 水添ブロック共重合体(a)がその100重量部当り、ゴム用軟化剤10～100重量部を含有したものである請求項1ないし5のいずれかに記載の組成物。

7 (A)成分の分散相が平均粒子径0.2～5 $\mu$ mである請求項1ないし6のいずれかに記載の組成物。

8 ポリフェニレンエーテルが、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル又は2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとを共重合して得られる共重合体若しくはこれらの混合物である請求項1～7のいずれかに記載の組成物。

9 ポリアミドが、ポリカブラミド、ポリヘキサメチレンアジバミド、ポリヘキサメチレンセバミド、ポリヘキサメチレンドデカミド、ポリウンデカンアミド、ポリドデカンアミド、テレフタル

酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、テレフタル酸とアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとから得られる半芳香族ポリアミド及びこれらの少なくとも2つの異なったポリアミド基を含む共ポリアミドの中から選ばれた少なくとも1種である請求項1ないし8のいずれかに記載の組成物。

10 ポリアミドが、ポリカブラミド、ポリヘキサメチレンアジバミド、テレフタル酸とアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとから得られる半芳香族ポリアミド及びこれらの少なくとも2つの異なったポリアミド基を含む共ポリアミドの中から選ばれた少なくとも1種である請求項9記載の組成物。

11 請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物に、さらに(D)成分として、ビニル芳香族化合物単位を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロックとから構成され、該ビニル芳香族化合物単位の含有率が60～97重量%であるブロック共重合体を、不飽和ジカルボ

ン酸及びその誘導体の中から選ばれた少なくとも1種を用いて、その残基の含有量が該ブロック共重合体100重量部当り、0.05～5重量部になるように変性して成る変性ブロック共重合体を、(A)、(B)及び(C)成分の合計量100重量部に対し、0.5～1.5重量部の割合で含有させたことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

12 (C)成分が水添ブロック共重合体(a)である請求項11記載の組成物。

13 (C)成分が水添ブロック共重合体(a)と、ジエンブロック共重合体(b)との混合物である請求項11記載の組成物。

14 水添ブロック共重合体(a)が、数平均分子量45,000～300,000であり、かつビニル芳香族化合物単位の含有率S(重量%)と数平均分子量Mとが、式

$$M \geq 225,000 - (5,000 \times S)$$

の関係を満たすものである請求項11ないし13のいずれかに記載の組成物。

15 水添ブロック共重合体(a)のビニル芳香族化

合物単位の含有率及び数平均分子量が、それぞれ33～60重量%及び50,000～200,000である請求項14記載の組成物。

16 水添ブロック共重合体(a)が、その100重量部当り、ゴム用軟化剤10～100重量部を含有したものである請求項11ないし15のいずれかに記載の組成物。

17 (A)成分の分散相が平均粒子径0.2～5 $\mu$ mである請求項11ないし16のいずれかに記載の組成物。

18 ポリフェニレンエーテルが、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル又は2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとを共重合して得られる共重合体若しくはこれらの混合物である請求項11～17のいずれかに記載の組成物。

19 ポリアミドが、ポリカブラミド、ポリヘキサメチレンアジバミド、ポリヘキサメチレンセバミド、ポリヘキサメチレンドデカミド、ポリウンデカンアミド、ポリドデカンアミド、テレフタル

酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、テレフタル酸とアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとから得られる半芳香族ポリアミド及びこれらの少なくとも2つの異なったポリアミド基を含む共ポリアミドの中から選ばれた少なくとも1種である請求項11ないし18のいずれかに記載の組成物。

20 ポリアミドが、ポリカブラミド、ポリヘキサメチレンアジバミド、テレフタル酸とアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとから得られる半芳香族ポリアミド及びこれらの少なくとも2つの異なったポリアミド基を含む共ポリアミドの中から選ばれた少なくとも1種である請求項19記載の組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は、新規な熱可塑性樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル及び第3成分

従来、ポリアミド樹脂は機械的強度、耐油性、耐摩耗性、耐熱性などに優れ、最も代表的なエンジニアリングプラスチックの1つとして、多量に利用されている。しかしながら、このポリアミド樹脂は寸法安定性、低吸湿性、高荷重下での耐熱変形性、乾燥時の耐衝撃性などの性質において劣るという欠点を有している。

これに対し、ポリフェニレンエーテル樹脂は寸法安定性、電気的特性、高荷重下での耐熱変形性、耐水性などに優れた樹脂であり、工業的にはポリスチレン系樹脂とブレンドされた形で幅広く利用されているが、このポリフェニレンエーテル樹脂は耐油性及び成形流動性に劣るという大きな欠点を有している。

このため、前記の両樹脂のそれぞれの長所を生かし、両者の欠点を相補うことを目的として、両樹脂をブレンドすることが試みられ、これまで種々の組成物が提案されている。例えば両樹脂を単純にブレンドしたもの、特に熔融混合したブレンド樹脂が開示されている(米国特許第3,379,792号

として、ビニル芳香族化合物単位を主体とする重合体ブロックと、不飽和度が20%を超えないオレフィン化合物単位を主体とする重合体ブロックとから構成された水添ブロック共重合体又は該水添ブロック共重合体と、ビニル芳香族化合物単位を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロックとから構成されたジエンブロック共重合体との混合物を含み、かつこれら3成分が特定の分散形態でブレンド系を構成し、さらに所望に応じ、第4成分としてビニル芳香族化合物単位を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロックとから構成され、かつ不飽和ジカルボン酸やその誘導体で変性された変性ブロック共重合体を含むことで成る熱安定性に優れ、かつ耐熱変形性、耐衝撃性、耐油性、剛性などのバランスに優れ、例えば自動車、電気・電子分野などにおける工業用材料として有用な熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

#### 従来の技術

明細書、米国特許第4,338,421号明細書、特公昭45-997号公報、特公昭59-41663号公報)。しかしながら、ポリフェニレンエーテルとポリアミドとは本来相容しにくく、このような単純にブレンドしたものからは、機械的強度に優れた成形品を得ることができない。

また、相溶性改善を目的としてポリアミド及びポリフェニレンエーテルに、他の成分として分子内に炭素-炭素二重結合又は三重結合及びカルボキシル基や酸無水物基などの官能基を有する化合物を添加し、熔融混練して得られた変性重合体組成物や、さらにこの変性重合体組成物にゴム状物質を添加して成る組成物(米国特許第4,315,086号明細書)が提案されている。しかしながら、これらの組成物においても、十分な衝撃強度が得られない上に、熱安定性に劣るため成形機内に滞留することにより、耐衝撃性がさらに著しく低下するという欠点を有している。

さらに、ポリフェニレンエーテル及びポリアミドと共に、相溶性改良剤としてスチレン系化合物

と $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸無水物との共重合体を配合し、さらに耐衝撃性改良剤としてゴム状物質を添加した組成物が開示されている(米国特許第4,339,376号明細書、特公昭59-33614号公報)。しかしながら、これらの明細書には、ゴム成分として数多くの種類のものが包括的に記載されているにすぎず、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、エラストマー成分についてのモルホロジー及び粒子径についてはなんら開示されてなく、しかも該組成物の物性は必ずしも満足しうるものではない。

また、特定のモノアルケニルアレーン化合物単位及び特定の共役ジエン化合物単位の二重結合の80%以上が水添添加されている水添ブロック共重合体とポリアミドとポリ(アリレンエーテル)とを含有し、かつこれら重合体の少なくとも2種の各相が互いに少なくとも一部絡まり合った連続的相互係着網状構造を形成しているブレンド樹脂も知られている(米国特許第4,085,163号明細書、特開昭53-132053号公報)、このブレンド樹脂においても、耐衝撃性、耐熱性、剛性などについて必ずしも十分に改良されているとはいえない。

あるとはいえない。

このように、ポリアミドとポリフェニレンエーテルを成分とする従来の組成物は、物性上なんらかの欠点を有し、耐衝撃性、耐熱変形性、剛性がいずれも優れ、バランスのとれた物性をもつ樹脂組成物はこれまで見出されていなかった。

さらに、樹脂組成物は多くの場合、成形機内で加熱熔融されたのち、成形され、実用に供せられるので、成形機内に滞留することにより、物性低下、特に耐衝撃性の低下が生じないような熱安定性を有する樹脂組成物を開発することは、工業的には極めて重要なことである。

発明が解決しようとする課題

本発明は、このような事情のもとで、ポリアミドとポリフェニレンエーテルとのブレンド系において、熱安定性に優れ、かつ耐熱変形性、耐衝撃性、耐油性、剛性、成形流動性などのバランスに優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的としてなされたものである。

他方、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、アシル基で修飾されたポリフェニレンエーテル及びスチレン-エチレン/ブチレン型のゴムから成る樹脂組成物が開示されている(米国特許第4,600,741号明細書)。しかしながら、この組成物においてもポリフェニレンエーテル、ポリアミド、エラストマー成分のモルホロジー、粒子径についてはなんら示されておらず、しかも機械的物性及び成形性のバランスも十分でない。

また、脂肪族ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、スチレン-ブチレン/エチレン-スチレン型の弾性体から成る多相構造体が提案されている(特開昭62-273254号公報)が、この場合も水添ブロック共重合体である弾性体のビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有率及び溶液粘度についての一般的記載があるのみで、水添ブロック共重合体のビニル芳香族化合物の含有率及び分子量が特定の範囲にある場合にのみ本発明の組成物の特徴である特有の分散構造をとることが可能となって物性が改善され得ることについては何も示唆されておらず、しかも耐衝撃性や剛性などの改良も十分で

課題を解決するための手段

本発明者らは、前記の熱安定性に優れ、かつバランスのとれた物性を有する熱可塑性樹脂組成物を開発するために鋭意研究を重ねた結果、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル及び補強剤としての特定の水添ブロック共重合体又は特定の水添ブロック共重合体とジエンブロック共重合体との混合物を所定の割合で含有し、かつこれら成分が特定の分散形態を有する組成物がその目的に適合しうること、及びこのものにさらに特定の変性ブロック共重合体を含有させた組成物がよりその目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、(A)ポリフェニレンエーテル、(B)ポリアミド、及び(C)ビニル芳香族化合物単位を主体とする重合体ブロックとオレフィン化合物単位を主体とする重合体ブロックとから構成され、該オレフィン化合物単位を主体とする重合体ブロックのエチレン性不飽和度が20%を超えず、かつ該ビニル芳香族化合物単位の含有率

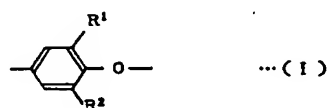
が25～85重量%である数平均分子量300,000以下の水添ブロック共重合体(a)、又はこの水添ブロック共重合体(a)と、ビニル芳香族化合物単位を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロックとから構成され、該ビニル芳香族化合物単位の含有率が25～85重量%であるジエンブロック共重合体(b)とを、重量比2:8ないし8:2の割合で含有するブロック共重合体混合物を含有し、これらの3成分の合計量に基づく含有量が(A)成分25～70重量%、(B)成分25～70重量%及び(C)成分2～25重量%の範囲にあり、かつ(B)成分が連続相を形成し、この連続相中に(A)成分が平均粒子径0.1～10 $\mu$ mの分散相として存在し、さらに実質上すべての(C)成分が該分散相中にマイクロ分散した状態で存在していることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物、及びこのものに、さらに(D)成分として、ビニル芳香族化合物単位を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロックとから構成され、該ビニル芳香

族化合物単位の含有率が60～97重量%であるブロック共重合体を、不飽和ジカルボン酸及びその誘導体の中から選ばれた少なくとも1種を用いて、その残基の含有量が該ブロック共重合体100重量部当り、0.05～5重量部になるように変性して成る変性ブロック共重合体を、(A)、(B)及び(C)成分の合計量100重量部に対し、0.5～15重量部の割合で含有させたことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明組成物は、ポリアミド成分が連続相を形成し、この連続相中にポリフェニレンエーテルが分散相として存在し、さらに実質上すべてのブロック共重合体が分散相中にマイクロ分散した構造をもつものであって、前記の特開昭53-132053号公報などに開示されている、一部連続的相互係着網状構造を形成している組成物とは構造的に全く異質のものである。

本発明組成物において、(A)成分として用いられるポリフェニレンエーテルは、一般式



(式中のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>の少なくとも一方は直鎖状又は第一級若しくは第二級分枝鎖状の炭素数1～4のアルキル、ヒドロキシアルキル又はハロアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、残りは水素原子であって、これらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよい)

で示される繰り返し単位から成る単独重合体、前記一般式(I)で示される繰り返し単位と一般式



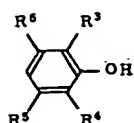
(式中のR<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ直鎖状又は第一級若しくは第二級分枝鎖状の炭素数1～4のアルキル、ヒドロキシアルキル又はハロアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、水素原子などであって、これらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよいが、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は同時

に水素原子になることはない)

で示される繰り返し単位とから成る共重合体、これらの単独重合体や共重合体にスチレンをグラフト重合させたグラフト共重合体などである。

ポリフェニレンエーテルの単独重合体の代表例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジ-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテルなどのホモポリマーが挙げられる。

ポリフェニレンエーテル共重合体は2,6-ジメチルフェノールと、o-クレゾール又は一般式



…(III)

(式中の  $R^1, R^2, R^3$  及び  $R^4$  は前記と同じ意味をもつ)

で表わされる2,3,6-トリメチルフェノールなどのアルキル置換フェノールと共重合して得られるポリフェニレンエーテル共重合体を包含する。

また、これらのポリフェニレンエーテルは、その重合度が単独重合体、共重合体ともに固有粘度  $[\eta]$  (クロロホルム溶液、30℃) で0.30~1.5、好ましくは0.4~1.0の範囲のものが好適に用いられる。

本発明組成物において、(B)成分として用いられるポリアミドは、ポリマー主鎖に

$$\begin{array}{c} \text{—C—NH—} \\ | \\ \text{O} \end{array}$$

結合を有するものであって、加熱熔融できるものであれば、いずれも使用可能である。

その代表的なものとしては、ポリテトラメチレンアジバミド(ナイロン46)、ポリカブラミド

溶液、25℃)で2.0~6.0、好ましくは2.3~4.5の範囲のものが好適に用いられる。

本発明組成物において、(C)成分として用いられるブロック共重合体は、該組成物中において、分散相として存在するポリフェニレンエーテル相の中にその実質上すべてがマイクロ分散していることが必要であり、それには該ブロック共重合体はポリアミドよりもむしろポリフェニレンエーテルに親和性の強いゴム状物質であることが必要である。したがって、本発明組成物においては、該(C)成分のブロック共重合体として、水添ブロック共重合体(a)、又はこの水添ブロック共重合体(a)とジエンブロック共重合体(b)との混合物が用いられる。

前記水添ブロック共重合体(a)は、ビニル芳香族化合物単位を主体とする重合体ブロックとエチレン性不飽和度が20%を超えないオレフィン化合物単位を主体とする重合体ブロックとを、それぞれ少なくとも1個を有し、かつビニル芳香族化合物単位の含有率が25~85重量%であって、

(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、テレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、テレフタル酸とアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとから得られる半芳香族ポリアミド、これらの少なくとも2つの異なったポリアミド基を含む共ポリアミド及びこれらの混合物などが挙げられる。これらの中で特にポリカブラミド、ポリヘキサメチレンアジバミド、テレフタル酸とアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとから得られる半芳香族ポリアミド、これらの少なくとも2つの異なったポリアミド基を含む共ポリアミド例えばナイロン6とナイロン66との共重合体及びこれらの混合物が好適である。また、これらのポリアミドは、その重合度が相対粘度  $[\eta_r]$  (1%V/V、95.5重量%硫酸

数平均分子量が300,000以下のものである。特に数平均分子量が45,000~300,000であり、かつビニル芳香族化合物単位の含有率S(重量%)と数平均分子量Mとが、式

$$M \geq 225,000 - (5,000 \times S) \quad \dots (IV)$$

で表わされる関係を満たす水添ブロック共重合体が好ましく用いられ、さらに、ビニル芳香族化合物単位の含有率が33~60重量%で、数平均分子量が50,000~200,000であり、かつ前記式(IV)の関係を満たす水添ブロック共重合体が好適である。

前記水添ブロック共重合体のビニル芳香族化合物単位としては、例えばスチレン単位、 $\alpha$ -メチルスチレン単位、ビニルトルエン単位などが挙げられ、これらの単位は1種含まれてもよいし、2種以上含まれてもよいが、特にスチレン単位が好ましい。また、オレフィン化合物単位としては、例えばエチレン単位、プロピレン単位、1-ブテン単位、イソブチレン単位などのモノオレフィン化合物単位、あるいはブタジエン単位、イソプレ



ン単位、1,3-ペンタジエン単位などの共役ジエン化合物単位、1,4-ヘキサジエン単位、ノルボルナジエン単位、ノルボルナジエン誘導体単位などの非共役ジエン化合物単位などが挙げられ、これらの単位は1種含まれていてもよいし、2種以上含まれていてもよいが、該オレフィン化合物単位を主体とするオレフィン重合体ブロックのエチレン性不飽和度は20%以下であることが必要である。

したがって、オレフィン化合物単位として、ジエン化合物単位を用いた場合には、該ブロック部分のエチレン性不飽和度が20%を超えない程度にまで水素添加処理することが必要である。前記オレフィン重合体ブロックのエチレン性不飽和度が20%以下である限り、水素添加はしなくともよい。すなわち、ここでいう“水添ブロック共重合体”は、水素添加を施していないエチレン性不飽和度20%以下のブロック共重合体をも含むものである。エチレン性不飽和度が20%を超えると、組成物の熱安定性が低下し、成形加工時の厳しい温度条件におかれると耐衝撃性が著しく低下

不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下にブロック共重合体を水素添加して、本発明で用いる水添ブロック共重合体(a)を製造することができる。その際、例えばビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の共役ジエン化合物単位に基づく脂肪族二重結合は少なくとも80%を水素添加せしめ、共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロックを構造的にモノオレフィン化合物単位を主とする重合体ブロック変換させることが必要である。また、ビニル芳香族化合物単位を主とするビニル芳香族重合体ブロックの芳香族二重結合、及び共役ジエン化合物単位を主とするオレフィン重合体ブロックとビニル芳香族化合物との間に起きることのある不規則な付加反応によりオレフィン重合体に結合しているビニル芳香族化合物単位の芳香族二重結合の水素添加率については特に制限はないが、水素添加率を20%以下にするのが好ましい。該水添ブロック共重合体中に含まれる未水添の脂肪族二重結合の量は、赤外分光光度計、核磁気共鳴装置などにより容易に知るこ

する。

前記水添ブロック共重合体(a)を構成するオレフィン化合物単位としては、共役ジエン化合物単位が好ましく、さらに、共役ジエンに基づく1,2-ビニル結合含量が20~60重量%の範囲にあることが望ましい。このようなオレフィン化合物単位を用いる際には水添処理してエチレン性不飽和度を20%以下とする。

前記水素添加処理に用いられる触媒としては、例えば(1)Ni, Pt, Pd, Ruなどの金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土などの担体に担持させた担持型不均一系触媒と、(2)Ni, Co, Fe, Ti, Crなどの有機酸塩又はアセチルアセトン塩と有機Alなどの還元剤とを用いるいわゆるチーグラ型触媒、あるいはRu, Rhなどの有機金属化合物などのいわゆる有機酸触媒などの均一触媒が知られている。

実際には、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、あるいは特開昭59-133203号公報、特開昭60-220147号公報に記載された方法により

とができる。

また、この(C)成分の水添ブロック共重合体(a)は、ゴム処理に通常用いられているゴム用軟化剤を含有していてもよい。このゴム用軟化剤としては、水添ブロック共重合体(a)のオレフィン重合体ブロックと混和しうるものが特に好ましい。ゴム用軟化剤は、一般にゴムの軟化、増容、加工性向上に用いられるプロセスオイル又はエクステンダーオイルと呼ばれる鉱物油系ゴム用軟化剤であって、芳香族環を有する化合物、ナフテン環を有する化合物及びパラフィン鎖を有する化合物の三者の組合せから成る混合物である(例えば、出光興産(株)発行のパンフレット「ダイナプロセスオイル」、又は社団法人日本ゴム協会1973年11月15日発行「ゴム工業便覧」284~285ページを参照することができる)。パラフィン鎖の炭素数が全炭素数中50%以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環炭素数が30~45%のものがナフテン系、また、芳香族炭素数が30%より多いものが芳香族系とされる。本発明に用いら

れる鉱物油系ゴム軟化剤としては、パラフィン系のものが好ましい。

本発明組成物において用いられるパラフィン系ゴム用軟化剤を含んだ水添ブロック共重合体(以下、「油展ブロックHTR」と略称することがある)の製造方法としては通常の樹脂組成物の製造あるいはゴム組成物の製造に際して用いられる方法が採用できる。すなわち、単軸押出機、二軸押出機、パンバリーミキサー、加熱ロール、ブラベンダー、各種ニーダーなどの熔融混練機を用いて製造することが可能である。好ましい方法は、水添ブロック共重合体(a)及びパラフィン系ゴム用軟化剤の両成分をブレンダーなどの混合機で予備混合したのち単軸又は二軸押出機で熔融混練して製造する方法である。

水添ブロック共重合体(a)をゴム用軟化剤と混合して用いた場合には、それを用いない場合に比較して、得られる組成物の耐衝撃性に明らかな改良効果が認められる。ゴム用軟化剤の配合量は、水添ブロック共重合体(a)100重量部に対して、通

物単位の含有率が25~85重量%、好ましくは30~70重量%、さらに好ましくは35~60重量%の範囲にあるものが用いられる。

該ジエンブロック共重合体(b)を構成するビニル芳香族化合物単位としては、例えばスチレン単位、 $\alpha$ -メチルスチレン単位、ビニルトルエン単位などが挙げられ、これらの単位は1種含まれていてもよいし、2種以上含まれていてもよいが、特にスチレン単位が好ましい。また、共役ジエン化合物単位としては、例えばブタジエン単位、イソプレン単位、1,3-ペンタジエン単位などが挙げられ、これらの単位は1種含まれていてもよいし、2種以上含まれていてもよいが、特にブタジエン単位が好適である。

このジエンブロック共重合体(b)の分子構造については特に制限はなく、例えば直鎖状、分枝状、放射状あるいはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。また、その数平均分子量は50,000~200,000、好ましくは60,000~100,000の範囲が有利である。

常10~100重量部の範囲で選ばれる。この量が10重量部未満ではその効果が十分に発揮されないし、100重量部を超えると熱変形温度が低下するなど好ましくない事態を招来するおそれがある。

本発明組成物における(C)成分としては、このような水添ブロック共重合体(a)を単独で用いてもよいし、この水添ブロック共重合体(a)とジエンブロック共重合体(b)との混合物を用いてもよい。(C)成分として該混合物を用いる場合も、該組成物において分散相として存在するポリフェニレンエーテル相の中に、実質上そのすべてがミクロ分散していることが必要であり、したがって、該ジエンブロック共重合体も、水添ブロック共重合体(a)と同様に、ポリアミドよりもむしろポリフェニレンエーテルに親和性の強いゴム状物質であることが必要である。このようなジエンブロック共重合体(b)としては、ビニル芳香族化合物単位を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロックとを、それぞれ少なくとも1個を有し、かつビニル芳香族化

本発明組成物の(C)成分として、該ブロック共重合体の混合物を用いる場合、水添ブロック共重合体(a)とジエンブロック共重合体(b)との使用割合は、重量比で2:8ないし8:2、好ましくは3:7ないし7:3の範囲で選ばれる。該ジエンブロック共重合体(b)の使用量が、水添ブロック共重合体(a)との合計量に基づき20重量%未満では該組成物のウェルド強度の改良効果が十分に発揮されないし、80重量%を超えると熱安定性が低下する傾向が生じる。

本発明組成物において、(C)成分として、該ジエンブロック共重合体(b)を水添ブロック共重合体(a)と併用すると、ウェルド部強度のような実用的な機械的強度が極めて顕著に改良される。一般に実用的な射出成形品の大部分はウェルド部分を有する。本発明で「ウェルド部分」とは、重合体が成形時障害物の周囲を流動後、それ自身再結合又は結着する線部若しくは面部を意味する。熱可塑性樹脂組成物から成形品を製造する際、極めて簡単な形状の場合を除き、通常、成形品は1個

ないし数個のウェルド部分を有する。一般に、成形部品においては、耐衝撃性のような機械的強度はウェルド部分において最も弱いため、成形部品の実用強度は、実質的にはウェルド部分の機械的強度に支配される。

本発明組成物における(A)ポリフェニレンエーテル、(B)ポリアミド、(C)ブロック共重合体の配合割合については、前記(A)、(B)及び(C)成分の合計量に基づき、ポリフェニレンエーテルが25~70重量%、好ましくは30~60重量%、ポリアミドが25~70重量%、好ましくは30~60重量%、ブロック共重合体が2~25重量%、好ましくは5~20重量%の範囲になるように選ぶ必要がある。

さらに、各成分の分散形態については、ポリアミドが連続相を形成し、ポリフェニレンエーテルが該連続相中に分散して平均粒子径 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2\sim 5\mu\text{m}$ の分散相を形成するとともに、ブロック共重合体の実質上すべてが分散相のポリフェニレンエーテル中にマイクロ分散している

して存在するポリフェニレンエーテル相中にマイクロ分散した状態で存在しえないし、一方ビニル芳香族化合物単位の含有率が85重量%を超えるとゴム状物質としての補強効果が大幅に低下し、十分な衝撃強度が得られない。該水添ブロック共重合体(a)は、そのビニル芳香族化合物単位の含有率が25~85重量%であり、かつ数平均分子量が45,000~300,000であって、前記の $M \geq 225,000 - (5,000 \times S)$ の関係を満足するものが好ましく、さらにビニル芳香族化合物単位の含有率が33~60重量%、数平均分子量が50,000~200,000であり、かつ前記の $M \geq 225,000 - (5,000 \times S)$ の関係を満足するものが最も好適である。すなわち、このような水添ブロック共重合体(a)を用いた場合には、耐衝撃性、剛性などの機械的強度と熱変形温度とのバランスにおいて最も優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる上に、さらに低温における耐衝撃性が改良される。

該熱可塑性樹脂組成物においては、ポリアミドが分散相を形成したり、ポリアミドとポリフェニ

ルエーテルの両方が連続相を形成するような分散形態を有する場合、耐油性、耐熱性及び剛性が低下し、またポリフェニレンエーテルの分散相が平均粒子径 $0.1\mu\text{m}$ 未満の場合には、耐衝撃性及び成形流動性が低下するし、 $10\mu\text{m}$ を超えると苛酷な成形条件においても安定した状態でポリフェニレンエーテルの分散相を形成することがもはや困難となる。さらに(C)成分のブロック共重合体がポリフェニレンエーテル相から独立してポリアミド相に多量存在すると耐熱変形性及び剛性が著しく低下する。

また、前記(A)、(B)、(C)3成分の合計量に対し、ポリアミドが25重量%未満又はポリフェニレンエーテルが70重量%を超える場合は、いかなる混合条件においても、ポリアミドが連続相を、ポリフェニレンエーテルが分散相を形成することができず、一方、ポリアミドが70重量%を超えるか又はポリフェニレンエーテルが25重量%未満では、該組成物の高荷重下における耐熱変形性が劣るので好ましくない。さらに、(C)成分のブロック共重合体は耐衝撃性向上に寄与しその含有量が2重量%未満では耐衝撃性の改良効果がなく、一方25重量%を超えると機械的強度が低下する。

本発明組成物において、(C)成分のブロック共重合体として、又はその1成分として用いられる水添ブロック共重合体(a)は、そのビニル芳香族化合物単位の含有率が25重量%未満であったり、数平均分子量が300,000を超えると、いかなる混合条件においても、該ブロック共重合体は分散相と

レンエーテルの両方が連続相を形成するような分散形態を有する場合、耐油性、耐熱性及び剛性が低下し、またポリフェニレンエーテルの分散相が平均粒子径 $0.1\mu\text{m}$ 未満の場合には、耐衝撃性及び成形流動性が低下するし、 $10\mu\text{m}$ を超えると苛酷な成形条件においても安定した状態でポリフェニレンエーテルの分散相を形成することがもはや困難となる。さらに(C)成分のブロック共重合体がポリフェニレンエーテル相から独立してポリアミド相に多量存在すると耐熱変形性及び剛性が著しく低下する。

本発明組成物においては、さらに、(D)成分として変形ブロック共重合体を少量配合することが有利である。これによって、該組成物は耐衝撃性や剛性などの機械的強度のバランスが極めて効果的に改良されたとともに、低温(例えば $-30^\circ\text{C}$ )における耐衝撃性が著しく向上する。周知のように、低温耐衝撃性に優れるという特性は自動車外装部材用途に対して極めて有用な特性である。

該(D)成分とし用いられる変性ブロック共重

合体は、ビニル芳香族化合物単位を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロックとを、それぞれ少なくとも1個有する未変性のベースブロック共重合体を、不飽和ジカルボン酸及びその誘導体の中から選ばれた少なくとも1種を用いて、その残基の含有量が、該ベースブロック共重合体100重量部当り、0.05～5重量部になるようにグラフト変性したものである。

該ベースブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物単位を主体とする重合体ブロック1個以上、好ましくは2個以上と、共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロック1個以上とから実質的に構成されるものであり、このベースブロック共重合体におけるビニル芳香族化合物単位の含有率は60～97重量%の範囲内にあることが必要である。

前記ベースブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物単位としては、例えばスチレン単位、 $\alpha$ -メチルスチレン単位、ビニルトルエン単位な

該不飽和ジカルボン酸及びその誘導体としては、例えばマレイン酸、フマル酸、クロロマレイン酸、イタコン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸及びこれらの酸無水物、エステル、半アルキルエステル、アミド、イミドなどが挙げられるが、特に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸及びその誘導体、具体的には、マレイン酸及び無水マレイン酸が好適である。

これらの不飽和ジカルボン酸及びその誘導体はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

(D)成分の変性ブロック共重合体の役割は、(C)成分のブロック共重合体のポリフェニレンエーテル中へのマイクロ分散を促進させ、かつポリフェニレンエーテル相の、連続相をなすポリアミド中への微細分散を促進させることにある。該変性ブロック共重合体の特異な分散形態調節作用を持つことは以下の事実により知られる。すなわち、(C)成分のブロック共重合体がポリフェニレンエーテル分散相内で十分にマイクロ分散せず、凝集した状態

で挙げられ、これらの単位は1種含まれていてもよいし、2種以上含まれていてもよいが、特にスチレン単位が好ましい。また、共役ジエン化合物単位としては、例えばブタジエン単位、イソプレン単位、1,3-ペンタジエン単位などが挙げられ、これらの単位は1種含まれていてもよいし、2種以上含まれていてもよいが、特にブタジエン単位が好適である。

このベースブロック共重合体の分子構造については特に制限はなく、例えば直鎖状、分枝状、放射状、あるいはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。さらに、該ベースブロック共重合体に関してはビニル芳香族化合物単位の含有率の平均値が前記範囲内であれば、ビニル芳香族化合物単位の含有率が異なる2種以上のベースブロック共重合体を使用することもできる。

本発明で用いる(D)成分の変性ブロック共重合体としては、前記のベースブロック共重合体の共役ジエン化合物単位に不飽和ジカルボン酸やその誘導体をグラフトさせて得たものが好適である。

で存在するような組成物の場合でも、これに、該(D)成分の変性ブロック共重合体を添加することにより、所望の分散形態が得られることが電子顕微鏡による観察結果から確認されている。また、(D)成分の変性ブロック共重合体の存在位置については必ずしも明確ではないが、前記の作用効果から推察してポリフェニレンエーテル相中に存在すると考えられる。

本発明組成物においては、(D)成分の変性ブロック共重合体は、前記(A)、(B)及び(C)成分の合計量100重量部当り、0.5～15重量部、好ましくは1～5重量部の範囲で配合することが必要である。この配合量が0.5重量部未満では耐衝撃性の改良効果がほとんど発揮されないし、15重量部を超えると耐熱変形性が低下する傾向が生じる。

該変性ブロック共重合体におけるベースブロック共重合体中のビニル芳香族化合物単位の含有率が60重量%未満では分散形態調節作用がほとんど発揮されず、また97重量%を超えると不飽和ジカルボン酸やその誘導体の残基の含有率がベ-

スブロック共重合体100重量部当り0.05重量部以上にせず、やはり分散形態調節作用をほとんど示さない。

さらに、該変性ブロック共重合体中の不飽和ジカルボン酸やその誘導体の残基の含有量がベースブロック共重合体100重量部当り、0.05重量部未満では分散形態調節作用がほとんど発揮されないし、また5重量部を超えると量の割にはほとんどその作用効果が向上しない上に、経済的に不利になる。また、該変性ブロック共重合体は、数平均分子量が50,000~200,000好ましくは100,000~150,000の範囲にあるものが有利である。

なお、本発明における水添ブロック共重合体(a)、ジエンブロック共重合体(b)及び(D)成分の変性ブロック共重合体の数平均分子量( $\bar{M}_n$ )は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定し、常法(例えば「ゲルクロマトグラフィー(基礎編)」講談社発行に記載の方法)に従って算出して得た値を言う。GPCにおける検量線は、標準ポリスチレンを用いて作成したものを使用する。

ルの分散粒子径調節剤として例えばマレイン酸化合物、スチレン系化合物と $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸誘導体との共重合体、シラン化合物などを使用してもよい。マレイン酸化合物としては、例えばマレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸の半アルキルエステル、マレイン酸アミド、マレイン酸イミドなどが挙げられるが、これらの中でマレイン酸及び無水マレイン酸が好ましい。また、スチレン系化合物と $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸誘導体との共重合体としては、例えばスチレンと無水マレイン酸との共重合体、スチレンとマレイン酸の半アルキルエステルとの共重合体、スチレンとマレイン酸イミドとの共重合体などが挙げられるが、これらの中でスチレンと無水マレイン酸との共重合体が好ましい。さらにシラン化合物は、(イ)炭素-ケイ素結合、(ロ)ハロゲン又はアルコキシ基、(ハ)アルキル基、ビニル基、アミノ基、エポキシ基又はメルカプト基を同時に有する化合物であり、このようなものとしては、例えばビニルメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメトキシシラ

次に、本発明組成物の好ましい製造方法について説明するが、もちろん前記の各条件が満足されておれば、他の製造方法を用いることもできる。

すなわち、本発明組成物は、(A)成分のポリフェニレンエーテル、(B)成分のポリアミド、(C)成分のブロック共重合体及び所望に応じて用いられる(D)成分の変性ブロック共重合体を熔融混練することにより得られる。混練方法は全成分を一括混練してもよいし、あらかじめ予備混練したブレンド物同志を混練してもよい。さらにあらかじめ予備混練したブレンド物に残りの成分を混練してもよい。

さらに、(D)成分の変性ブロック共重合体の製造時に、すなわちベースブロック共重合体と不飽和ジカルボン酸やその誘導体とを押出機内で混練、反応させる際に、同時に(A)成分のポリフェニレンエーテル、(B)成分のポリアミド、(C)成分のブロック共重合体を供給して一度で組成物化することが、工程の簡略化の観点から好ましい。

また、熔融混練の際に、ポリフェニレンエー

ンなどが好ましく用いられる。

これらの分散粒子径調節剤の添加量は、前記(A)、(B)及び(C)成分の合計量100重量部に対して、0.05~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の範囲で選ぶことが望ましい。この添加量が0.05重量部未満ではポリフェニレンエーテルの平均分散粒子径を10 $\mu$ m以下にしにくいし、また10重量部を超える添加量を用いてもそれによる効果の増大はみられず、経済的に不利である。

熔融混練する温度及び時間は、使用するポリアミドの種類や、ポリアミドとポリフェニレンエーテルの組成比によって異なるが、通常、240~350℃、好ましくは260~320℃の範囲の温度が、また0.2~10分、好ましくは0.5~5分程度の混練時間が用いられる。熔融混練装置としては、押出機、ニーダー、ロールなどを用いることができるが、特に好適なのは押出機である。

本発明組成物を得るためには混練条件が重要な役割を果たしており、単に全成分を熔融混練しただけでは所望の分散形態を有する組成物が得られる

とは限らない。すなわち本発明組成物はポリアミド中にポリフェニレンエーテルが分散し、さらに分散ポリフェニレンエーテル中に(C)成分のブロック共重合体がマイクロ分散することによってはじめて優れた物性バランスを発現するものであり、とりわけ(C)成分のブロック共重合体が分散ポリフェニレンエーテル中にマイクロ分散していることが重要である。混練強度が不十分な場合には、ポリフェニレンエーテルがポリアミド中に分散しても(C)成分のブロック共重合体は分散ポリフェニレンエーテル中にマイクロ分散せず、ポリフェニレンエーテルとポリアミドとの界面付近に凝集した構造を取り、剛性、耐衝撃性、耐熱性が低下する。

前記したように(C)成分のブロック共重合体を分散ポリフェニレンエーテル中にマイクロ分散させることが重要であり、このためには十分な混練強度をもった押出機を使うことが必要となる。一般に押出機は大型になるほど、混練強度を強くすることが可能であるため、大型の押出機を使用することが好ましい。そのためスクリー径が30mm

どが挙げられる。

なお、本発明組成物における分散形態は電子顕微鏡写真法により確認することができ、また該分散粒子径は次のようにして算出することができる。

成形品より切り取った超薄切片の透過型電子顕微鏡写真(4000倍)を調整し、分散粒子径 $d_i$ 及び粒子径 $d_i$ を持つ粒子数 $n_i$ を求め、分散相の平均径を次式により算出する。

$$\text{平均径} = \frac{\sum d_i^4 n_i}{\sum d_i^3 n_i}$$

この場合、粒子形状が球形とみなせない場合には、その短径と長径を測定し、両者の和の1/2を粒子径とした。また、平均粒子径の算出には最低2000個の粒子の径を測定する。

以上、好ましくはスクリー径が45mm以上の押出機を使用することが好ましい。スクリー径が30mm未満の押出機ではどんな押出条件においても(C)成分のブロック共重合体を分散ポリフェニレンエーテル中に十分にマイクロ分散させることは困難である。さらに、たとえ大型押出機を使用しても、一定以上の回転数がないと、やはり本発明の分散形態を得ることができない。

本発明組成物には、所望に応じ他のポリマー、他のエラストマー、可塑剤、難燃剤、あるいはガラス繊維、カーボン繊維、カーボンブラック、シリカ、クレーなどの充てん剤などを、本発明の目的をそこなわない範囲内で添加することができる。前記他のポリマーとしては、ポリフェニレンエーテル相に実質的に相溶するポリマーであることが望ましく、例えばポリスチレンやゴム変性ポリスチレンなどが挙げられる。また前記他のエラストマーとしては、用いたポリアミドの変性用エラストマーであることが望ましく、例えば無水マレイン酸変性エチレン-プロピレン-ジエン共重合体な

#### 発明の効果

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、主要構成成分として、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ブロック共重合体を含有するものであって、これら3成分が特定の分散形態を有するため、従来のものに比べて、耐熱変形性、耐衝撃性、耐油性、剛性、成形流動性などのバランスのとれた物性を示す。さらに成形加工時に成形機内に滞留するようになかなかな条件下においても耐衝撃性の低下がほとんど生じないという極めて優れた熱安定性を示す。

これは熱安定性に優れたブロック共重合体が分散相のポリフェニレンエーテル相中にマイクロ分散した構造をもつことによって、優れた耐熱性、剛性、耐油性を有するようになり、さらに、該ブロック共重合体がマイクロ分散したポリフェニレンエーテル相がポリアミド相中に分散した構造をもつことによって、前記特性を損なうことなく耐衝撃性が向上するためと考えられる。

さらに、これに変性ブロック共重合体を添加す

ることにより得られた樹脂組成物は低温での耐衝撃性やウェルド強度のような実用的機械強度が大幅に優れたものとなる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、成形性、機械的強度、耐衝撃性の点でいまだ不十分であった従来のポリアミド-ポリフェニレン系樹脂組成物のこれらの諸欠点が改善され、熱安定性に優れ、かつ耐熱変形性、耐衝撃性、耐油性、剛性などのバランスに優れた熱可塑性樹脂組成物である。したがって、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、例えば、ホイールキャップ、外板部品、スポイラーなどの自動車外装用部材、コネクターなどの電気・電子部品などの用途に適している。

#### 実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、水添ブロック共重合体及びブロック共重合体は市販品が利用できる場合はそれを用い、使用した商品及びメーカー名を各表の下部に注記する。

さらに、各組成物の物性を次の方法に従って評価した。

射出成形機（東芝機械(株)製、IS80AM、シリンダー温度270℃、成形サイクル1分）で試験片を作成し、次の物性を求めた。

(1) アイゾット衝撃強さ(ノッチ付、1/8インチ厚さ)

ASTM D-256に準拠して求めた。

(2) 曲げ弾性率

ASTM D-790に準拠して求めた。

(3) 加熱変形温度

ASTM D-648に準拠し、荷重18.6kg/cm<sup>2</sup>で求めた。

(4) 耐油性

1,1-トリクロロエタンの蒸気に5分間暴露後の成形品の外観の状態を調べた。

また、熱安定性及びウェルド強度は次のようにして求めた。

(5) 熱安定性

る。また、市販品が利用できない場合は、次に示す方法と実質的に同じ方法で重合し、それを用いた。

#### ブロック共重合体の重合法

例えば、スチレン単位25重量%を含有するスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体を得る場合には、ブチルリチウム触媒を用いてシクロヘキサン中でスチレン12.5重量部を重合させたのち、ブタジエン75重量部を添加して重合し、さらにスチレン12.5重量部を添加して重合すると、スチレン単位25重量%を含有するブロック共重合体の20重量%溶液を得ることができる。用いるスチレン及びブタジエンの量を変えることにより所望のスチレン単位含有率のブロック共重合体を得ることができる。なお、以下このブロック共重合体を「ブロックTR」と称す。

このブロック共重合体を特開昭59-133203号公報に記載された方法で水添し、所望の水添率のブロック共重合体を得ることができた。なお、以下水添ブロック共重合体を「ブロックHTR」と略記

東芝機械(株)製IS80AM射出成形機を用い、シリンダー温度を300℃、成形サイクルを10分とし、成形機内に滞留させたのち、試験片を作成し、アイゾット衝撃試験を行う。シリンダー温度270℃、成形サイクル1分の成形条件下で作成した試験片のアイゾット衝撃値に対する上記試験片アイゾット衝撃値の比率を求めた。

(6) ウェルド強度

東芝機械(株)製、IS90B射出成形機を用い、外周の一辺が125mm、内周の一辺が100mmの口字型の成形品を射出成形し、ウェルド部の強度をデュボンス式落錘衝撃試験にて測定した(-40℃で、定、落錘の直系1/2インチ)。

実施例1、2、比較例1、2

固有粘度が0.62(30℃、クロロホルム中)であるポリ(2,6-ジメチルフェニレン-1,4-エーテル)(PPE)45重量部、6,6-ナイロン(旭化成工業(株)製、レオナ1300S)45重量部、水添ブロック共重合体(その構造、結合スチレン量がそれぞれ第1表に示すものを使用)10重量部、無水マ

レイン酸0.5重量部をスクリーンの直径が53mmである二軸押出機（西ドイツWerner & Pfleiderer社製ZSK53）に供給し、290℃、200rpmで押出混練し、ペレット化した。次いで前記した方法により試験片を作成し、物性測定を行った。結果を第1表に示す。

第 1 表

| 水添<br>ブロック<br>共重合体 | 構造                         |               | 実施例 1        | 実施例 2        | 比較例 1           | 比較例 2          |
|--------------------|----------------------------|---------------|--------------|--------------|-----------------|----------------|
|                    | (a)成分*3)                   |               | ブロック<br>HTR  | ブロック<br>HTR  | ランダム*1)<br>HTR  | ブロック*2)<br>TR  |
|                    | 分子量( $\times 10^3$ )       |               | 80           | 170          |                 |                |
|                    | 結合ステレン量(wt.%)              |               | 30           | 30           | 25              | 30             |
| 分散<br>形態           | 連続相                        |               | ポリアミド        | ポリアミド        | ポリアミド           | ポリアミド          |
|                    | 分散相                        |               | PPE+HTR      | PPE+HTR      | PPE+HTR         | PPE+TR         |
|                    | (a)成分の分散形態                 |               | PPE相内に<br>分散 | PPE相内に<br>分散 | 大部分がPPE中<br>になし | TRはPPE<br>内に分散 |
|                    | PPEの粒子径( $\mu\text{m}$ )   |               | 5.0          | 4.0          | —               | 3.5            |
| 物<br>性             | アイソッド                      |               |              |              |                 |                |
|                    | 衝撃強度                       | 23℃(kg·cm/cm) | 28           | 30           | 10              | 30             |
|                    | 曲げ弾性率(kg/cm <sup>2</sup> ) |               | 23,000       | 23,000       | 16,000          | 21,000         |
|                    | 熱変形温度(℃)                   |               | 140          | 135          | 115             | 135            |
|                    | 熱安定性(%)                    |               | 80           | 85           | 60              | 30             |
|                    | 耐油性                        |               | 良            | 良            | やや不良            | 良              |

\*1) ソルブレン1204(日本エラストマー開発)を水添したもの。

\*2) タフブレン200(旭化成工業開発)

\*3) (a:)成分により本発明の(C)成分が構成されている。



第1表から分かるように、実施例1及び2で得られた組成物は、耐熱変形性、耐衝撃性、剛性、耐油性及び熱安定性に優れる。

これに対して、ブロック共重合体として、ポリスチレンブロック部分をもたないHTRを用いて得られた比較例1の組成物においては、HTRの大部分がポリフェニレンエーテル中に分散せずに、ポリアミド相に分散しており、耐熱変形性、剛性が劣る。

さらに、不飽和ブロック共重合体を用いた比較例2の組成物においては、成形膜内の滞留により、耐衝撃性が著しく低下し、熱安定性が劣る。

実施例3～7、比較例3～7

第2表に示す組成を有するブロックHTRを用いて、実施例1と同様の操作を行い、ペレットを作成し、その特性を評価した。結果を第2表に示す。

第 2 表

|                                 |                        |                    | 実施例 3    | 実施例 4    | 実施例 5    | 実施例 6    | 実施例 7    |
|---------------------------------|------------------------|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 水添<br>ブロック<br>共重合体<br>(a)成分 =1) | 構造                     |                    | ブロックHTR  | ブロックHTR  | ブロックHTR  | ブロックHTR  | ブロックHTR  |
|                                 | 分子量(×10 <sup>4</sup> ) |                    | 70       | 170      | 70       | 70       | 70       |
|                                 | 結合ステレン                 |                    |          |          |          |          |          |
|                                 | (a)成分 =1)量(wt.%)       |                    | 40       | 35       | 35       | 50       | 70       |
| 分散<br>形態                        | 連 続 相                  |                    | ポリアミド    | ポリアミド    | ポリアミド    | ポリアミド    | ポリアミド    |
|                                 | 分 散 相                  |                    | PPE+HTR  | PPE+HTR  | PPE+HTR  | PPE+HTR  | PPE+HTR  |
|                                 | (a)成分の分散形態             |                    | PPE相内に分散 | PPE相内に分散 | PPE相内に分散 | PPE相内に分散 | PPE相内に分散 |
| PPEの粒子径 (μm)                    |                        |                    | 3.0      | 2.5      | 4.5      | 3.5      | 2.0      |
| 物<br>性                          | アイゾッド<br>衝撃強度          | 23℃<br>(kg・cm/cm)  | 35       | 37       | 30       | 30       | 20       |
|                                 |                        | -30℃<br>(kg・cm/cm) | 13       | 14       | 12       | 12       | 8        |
|                                 | 曲げ弾性率(kg/cm)           |                    | 22,500   | 22,500   | 22,500   | 23,000   | 25,000   |
|                                 | 熱変形温度(℃)               |                    | 140      | 140      | 140      | 140      | 135      |
|                                 | 熱安定性(%)                |                    | 80       | 85       | 85       | 85       | 85       |

\*1) (a)成分により本発明の(C)成分が構成されている。

(つづく)

第 2 表

|                             |                                | 比較例 3   | 比較例 4   | 比較例 5   | 比較例 6   | 比較例 7   |
|-----------------------------|--------------------------------|---|---|---|---|---|
| 水添<br>ブロック<br>共重合体<br>(a)成分 | 構造                             | ブロックHTR   | ブロックHTR   | ブロックHTR   | ブロックHTR   | ブロックHTR   |
|                             | 分子量( $\times 10^4$ )           | 63  | 65  | 45  | 100   | 70  |
|                             | 結合スチレン<br>量(wt.%)              | 10  | 20  | 20  | 18  | 90  |
| 分散<br>形態<br>(a)成分の分散形態      | 連 統 相                          | ポリアミド   | ポリアミド   | ポリアミド   | ポリアミド   | ポリアミド   |
|                             | 分 散 相                          | PPE+HTR   | PPE+HTR   | PPE+HTR   | PPE+HTR   | PPE+HTR   |
|                             | (a)成分の分散形態                     | 大部分がPPE中になし                                     | 大部分がPPE中になし                                     | 大部分がPPE中になし                                     | 大部分がPPE中になし                                     | PPE相内に分散  |
| PPEの粒子径( $\mu\text{m}$ )    |                                | —   | —   | —   | —   | 2.0   |
| 物<br>性                      | アイソッド<br>衝撃強度                  | 23℃<br>( $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ )  | 23℃<br>( $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ )  | 23℃<br>( $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ )  | 23℃<br>( $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ )  | 23℃<br>( $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ )  |
|                             |                                | 10  | 11  | 9   | 8   | 10  |
|                             |                                | -30℃<br>( $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ ) | -30℃<br>( $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ ) | -30℃<br>( $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ ) | -30℃<br>( $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ ) | -30℃<br>( $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ ) |
|                             |                                | —   | —   | —   | —   | —   |
|                             | 曲げ弾性率( $\text{kg}/\text{cm}$ ) | 16,000  | 17,500  | 18,000  | 17,000  | 25,500  |
| 性                           | 熱変形温度( $^{\circ}\text{C}$ )    | 115   | 115   | 120   | 125   | 135   |
|                             | 熱安定性(%)                        | —   | —   | —   | —   | 85  |

第2表から、実施例3～7の組成物は、耐熱変形性、耐衝撃性、剛性のバランスに優れていることが分かる。

特に結合スチレン量が35～50重量%であるブロック共重合体を使用して得られる実施例3～6は特に耐衝撃性に優れていることが分かる。また実施例7では剛性の高い組成物が得られる。

これに対し、本発明の範囲外であるブロック共重合体を使用して得られた比較例3～6の組成物は、ブロック共重合体がポリフェニレンエーテル中に分散せず、耐衝撃性、耐熱変形性、剛性が劣り、また、ポリスチレンのブロック部分をもつが結合スチレン量が90重量%のブロック共重合体を用いて得られた比較例7の組成物は耐衝撃性に劣ることが分かる。

#### 実施例8、9、比較例8

実施例8、9では回転数150rpm、100rpmと変えて行い、比較例8では50rpmと変えて押し出しをした以外は実施例4と同様に行った。結果を第3表に示す。得られた組成物中のPPEの平均粒子径が

10 $\mu\text{m}$ を越えた比較例8では耐衝撃強度が著しく低下していることが分かる。

#### 実施例10

水添ブロック共重合体の代わりに油展した水添ブロック共重合体を用いた以外は実施例1と同様に行った。この油展HTRは以下の方法により得た。すなわち、水添ブロック共重合体(分子量、結合スチレン量は第3表に示す)とパラフィン系プロセスオイル(出光興産(株)製ダイアナプロセスオイルPW380)をそれぞれ70重量部、30重量部の比率で、ヘンシェルミキサーにより混合し、30 $\mu\text{m}$ 径の二軸押出機にて240 $^{\circ}\text{C}$ の条件で熔融混練し、油展HTRペレットを得た。

結果を第3表に示す。油展HTRを用いると粒子径が微細に分散し、耐衝撃性、熱安定性がさらに改良されていることが分かる。

第 3 表

|                                |                            |                | 実施例 8        | 実施例 9        | 比較例 8                      | 実施例 10        |
|--------------------------------|----------------------------|----------------|--------------|--------------|----------------------------|---------------|
| 水添<br>ブロック<br>共重合体<br>(a)成分*1) | 構造                         |                | ブロック<br>HTR  | ブロック<br>HTR  | ブロック<br>HTR                | 油性ブロック<br>HTR |
|                                | 分子量( $\times 10^3$ )       |                | 170          | 170          | 170                        | 170           |
|                                | 結合ステレン量(wt.%)              |                | 35           | 35           | 35                         | 35            |
| 分散<br>形態                       | 連続相                        |                | ポリアミド        | ポリアミド        | ポリアミド                      | ポリアミド         |
|                                | 分散相                        |                | PPE+HTR      | PPE+HTR      | PPE+HTR                    | PPE+HTR       |
|                                | (a)成分の分散形態                 |                | PPE相内に<br>分散 | PPE相内に<br>分散 | PPEとポリアミド<br>との界面付近に<br>凝集 | PPE相内に<br>分散  |
| PPEの粒子径( $\mu\text{m}$ )       |                            |                | 5.0          | 7.5          | 15                         | 1.5           |
| 物<br>性                         | アイソッド                      | 23℃(kg·cm/cm)  | 30           | 25           | 7                          | 45            |
|                                | 衝撃強度                       | -30℃(kg·cm/cm) | —            | —            | —                          | 15            |
|                                | 曲げ弾性率(kg/cm <sup>2</sup> ) |                | 22,000       | 21,000       | 19,500                     | 22,500        |
|                                | 熱変形温度(℃)                   |                | 140          | 138          | 125                        | 140           |
|                                | 熱安定性(%)                    |                | 80           | 70           | 60                         | 90            |

\*1) (a)成分により本発明の(C)成分が構成されている。

## 実施例 11 ~ 13

実施例 3、4、10においてナイロン66をナイロン6〔旭化成工業(株)製、プライト〕に変えた以外は、実施例 3、4、10と同様の操作を行い、ペレットを作成し、その特性を評価した。結果を第4表に示す。

第 4 表

|                                |                            |                | 実施例 11       | 実施例 12       | 実施例 13            |
|--------------------------------|----------------------------|----------------|--------------|--------------|-------------------|
| 水添<br>ブロック<br>共重合体<br>(a)成分*1) | 構造                         |                | ブロック<br>HTR  | ブロック<br>HTR  | 油性<br>ブロック<br>HTR |
|                                | 分子量( $\times 10^3$ )       |                | 70           | 170          | 170               |
|                                | 結合ステレン量(wt.%)              |                | 40           | 35           | 35                |
| 分散<br>形態                       | 連続相                        |                | ポリアミド        | ポリアミド        | ポリアミド             |
|                                | 分散相                        |                | PPE+HTR      | PPE+HTR      | PPE+HTR           |
|                                | (a)成分の分散形態                 |                | PPE相内に<br>分散 | PPE相内に<br>分散 | PPE相内に<br>分散      |
| PPEの粒子径( $\mu\text{m}$ )       |                            |                | 3.0          | 2.3          | 1.5               |
| 物<br>性                         | アイソッド                      | 23℃(kg·cm/cm)  | 40           | 45           | 60                |
|                                | 衝撃強度                       | -30℃(kg·cm/cm) | 14           | 16           | 20                |
|                                | 曲げ弾性率(kg/cm <sup>2</sup> ) |                | 21,000       | 21,000       | 21,500            |
|                                | 熱変形温度(℃)                   |                | 125          | 125          | 123               |
|                                | 熱安定性(%)                    |                | 80           | 85           | 80                |

\*1) (a)成分により本発明の(C)成分が構成されている。

実施例14~18、比較例9、10

ポリフェニレンエーテル、ポリアミド及びブロック共重合体の組成を第5表に示す組成に変えた以外は、実施例4と同様な操作を行い、ペレットを作成し、その特性を評価した。結果を第5表に示す。

第 5 表

|              |                             |                    | 比較例 9         | 実施例 1 4      | 実施例 1 5      | 実施例 1 6      | 比較例 1 0      | 実施例 1 7      | 実施例 1 8      |
|--------------|-----------------------------|--------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 配合<br>処方     | (A)PPE(重量部)                 |                    | 75            | 65           | 40           | 30           | 15           | 50           | 40           |
|              | (B)ポリアミド(重量部)               |                    | 15            | 25           | 50           | 60           | 75           | 45           | 40           |
|              | (a)水添ブロック                   |                    |               |              |              |              |              |              |              |
|              | 共重合体(重量部) *1)               |                    | 10            | 10           | 10           | 10           | 10           | 5            | 20           |
| 分散<br>形態     | 連 続 相                       |                    | PPE           | ポリアミド        | ポリアミド        | ポリアミド        | ポリアミド        | ポリアミド        | ポリアミド        |
|              | 分 散 相                       |                    | ポリアミド+<br>HTR | PPE+<br>HTR  | PPE+<br>HTR  | PPE+<br>HTR  | PPE+<br>HTR  | PPE+<br>HTR  | PPE+<br>HTR  |
|              | (a)成分の分散形態                  |                    |               | PPE相内に<br>分散 | PPE相内に<br>分散 | PPE相内に<br>分散 | PPE相内に<br>分散 | PPE相内に<br>分散 | PPE相内に<br>分散 |
|              |                             |                    | —             |              |              |              |              |              |              |
| PPEの粒子径 (μm) |                             |                    | —             | 5.0          | 2.3          | 2.0          | 1.8          | 3.0          | 3.5          |
| 物<br>性       | アイソッド<br>衝撃強度               | 23℃<br>(kg・cm/cm)  | 15            | 25           | 35           | 35           | 25           | 30           | 40           |
|              |                             | -30℃<br>(kg・cm/cm) | —             | 9            | 12           | 12           | —            | 11           | 15           |
|              | 曲げ弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> ) |                    | 20,000        | 22,500       | 22,500       | 23,500       | 20,000       | 22,500       | 20,500       |
|              | 熱変形温度 (℃)                   |                    | 115           | 145          | 135          | 120          | 80           | 145          | 130          |
|              | 熱安定性 (%)                    |                    | —             | 75           | 85           | 85           | 85           | 80           | 85           |
|              | 耐油性                         |                    | 不良            | 良            | 良            | 良            | 良            | 良            | 良            |

\*1) (a)成分により本発明の(C)成分が構成されている。

第5表から、本発明の組成範囲内にある実施例14～18の組成物は、いずれも熱安定性に優れ、かつ耐熱変形性、耐衝撃性、剛性のバランスに極めて優れたものであることが分かる。

これに対し、比較例9の組成物はポリフェニレンエーテルも連続相を形成し、耐油性、耐熱性、耐衝撃性に極めて劣り、また比較例10の組成物は、ポリフェニレンエーテルの含有量が少なく、耐熱変形性が低いことが分かる。

#### 実施例19、20、比較例11、12

固有粘度が0.62(30℃、クロロホルム中)であるポリ(2,6-ジメチルフェニレン-1,4-エーテル)45重量部、6,6-ナイロン(旭化成工業(株)製、レオナ1300S)45重量部、ブロック共重合体(その構造、結合スチレン量、分子量がそれぞれ第6表に示すものを使用)10重量部、第6表に示す結合スチレン含有量を有するスチレン-ブタジエンブロック共重合体を無水マレイン酸で変性したブロック共重合体2.5重量部を用いて実施例1と同様の操作によりペレット化した。

また、(a)成分として不飽和ブロック共重合体を用いた比較例12の組成物においては、成形機内の滞留により、耐衝撃性が著しく低下し、熱安定性が劣る。

#### 実施例21～23、比較例13

ブロックHTRの結合スチレン分子量を変えて実施例19と同様の操作を行い、ペレットを作成し、その特性を評価した。結果を第6表に示す。

第6表から、実施例21～23の組成物は、耐熱変形性、耐衝撃性、剛性、熱安定性のバランスに優れていることが分かる。

これに対し、本発明の範囲外である結合スチレン量が10重量%で、分子量が63,000であるブロック共重合体を使用して得られた比較例13の組成物は、ブロック共重合体がポリフェニレンエーテル相に分散せず、耐衝撃性、耐熱変形性、剛性が劣ることが分かる。

#### 実施例24

水添ブロック共重合体の代りに油展HTRを用いた以外は実施例19と同様に行った。結果を第6

なお、変性ブロック共重合体は、比較例11を除き、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(旭化成工業(株)製、アサフレックス810)100重量部に、無水マレイン酸2重量部及び安定剤としてのフェノチアジン0.5重量部を配合し、二軸押出機を用いて290℃にて熔融押出しを行うことにより製造した。この変性ブロック共重合体をトルエンに溶解させ、中和滴定を行ったところ、マレイン酸残基の含有量は約0.5重量%であった。

比較例11では、旭化成工業(株)製、アサフレックス880のスチレン-ブタジエンブロック共重合体を未変性のまま用いた。

次いで、実施例1同様の方法で試験片を作成し、その特性を実施例1と同様の方法で評価した。結果を第6表に示す。第6表から分かるように、実施例19及び20で得られた組成物は耐衝撃性が著しく優れる。特に低温での耐衝撃性が著しく向上しており、変性ブロック共重合体の効果が分かる。比較例11では粒子径が肥大化し、耐衝撃性もむしろ大幅に低下した。

表に示す。耐衝撃性が著しく改良されていることが分かる。

第 6 表

|                                 |                                | 実施例 1 9   | 実施例 2 0  | 比較例 1 1  | 比較例 1 2     |        |
|---------------------------------|--------------------------------|---|----------|----------|-------------|--------|
| 水添<br>ブロック<br>共重合体<br>(a)成分 *2) | 構造                             | ブロック HTR  | ブロック HTR | ブロック HTR | ブロック TR *1) |        |
|                                 | 分子量( $\times 10^4$ )           | 80  | 170      | 80       | ——          |        |
|                                 | 結合ステレン<br>量(wt.%)              | 30  | 30       | 30       | 30          |        |
|                                 | (D)成分                          |   |          |          |             |        |
|                                 | 結合ステレン<br>量(wt.%)              | 80  | 80       | 93       | 80          |        |
|                                 | マレイン酸<br>付加率(wt.%)             | 0.5   | 0.5      | 0        | 0.5         |        |
| 分散<br>形態                        | 連 続 相                          | ポリアミド   | ポリアミド    | ポリアミド    | ポリアミド       |        |
|                                 | 分 散 相                          | PPE+HTR   | PPE+HTR  | PPE+HTR  | PPE+HTR     |        |
|                                 | (a)成分の分散形態                     | PPE相内に分散  | PPE相内に分散 | PPE相内に分散 | PPE相内に分散    |        |
| PPEの粒子径 ( $\mu\text{m}$ )       |                                | 2.0   | 1.5      | 6.5      | 1.0         |        |
| 物<br>性                          | アイゾッド<br>衝撃強度                  | 23℃<br>( $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ )  | 45       | 50       | 15          | 40     |
|                                 |                                | -30℃<br>( $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ ) | 23       | 23       | ——          | 18     |
|                                 | 曲げ弾性率( $\text{kg}/\text{cm}$ ) |   | 22,500   | 22,500   | 22,000      | 22,500 |
|                                 | 熱変形温度 (℃)                      |   | 138      | 138      | 138         | 138    |
|                                 | 熱安定性 (%)                       |   | 85       | 90       | 50          | 30     |
|                                 |                                |   |          |          |             |        |

\*1) タフブレン200 (旭化成工業製)

\*2) (a)成分により本発明の(C)成分が構成されている。

(つづく)

第 6 表

|                             |                        | 実施例 2 1            | 実施例 2 2  | 実施例 2 3  | 比較例 1 3         | 実施例 2 4       |        |
|-----------------------------|------------------------|--------------------|----------|----------|-----------------|---------------|--------|
| 水添<br>ブロック<br>共重合体<br>(a)成分 | 構造                     | ブロックHTR            | ブロックHTR  | ブロックHTR  | ブロックHTR         | 油展ブロック<br>HTR |        |
|                             | 分子量(×10 <sup>4</sup> ) | 45                 | 70       | 170      | 63              | 170           |        |
|                             | 結合ステレン<br>量(wt.%)      | 40                 | 40       | 35       | 10              | 35            |        |
|                             | (D)成分                  |                    |          |          |                 |               |        |
|                             | 結合ステレン<br>量(wt.%)      | 80                 | 80       | 80       | 80              | 80            |        |
|                             | マレイン酸<br>付加率(wt.%)     | 0.5                | 0.5      | 0.5      | 0.5             | 0.5           |        |
| 分散<br>形態                    | 連 続 相                  | ポリアミド              | ポリアミド    | ポリアミド    | ポリアミド           | ポリアミド         |        |
|                             | 分 散 相                  | PPE+HTR            | PPE+HTR  | PPE+HTR  | PPE+HTR         | PPE+HTR       |        |
|                             | (a)成分の分散形態             | PPE相内に分散           | PPE相内に分散 | PPE相内に分散 | 大部分がPPE中に<br>なし | PPE相内に分散      |        |
| PPEの粒子径 (μm)                |                        | 3.5                | 1.3      | 1.5      | ——              | 0.8           |        |
| 物<br>性                      | アイゾッド<br>衝撃強度          | 23℃<br>(kg・cm/cm)  | 25       | 50       | 45              | 12            | 60     |
|                             |                        | -30℃<br>(kg・cm/cm) | 12       | 24       | 21              | ——            | 28     |
|                             | 曲げ弾性率(kg/cm)           |                    | 22,500   | 22,500   | 22,500          | 15,500        | 22,500 |
|                             | 熱変形温度(℃)               |                    | 138      | 138      | 138             | 110           | 133    |
|                             | 熱安定性(%)                |                    | 75       | 90       | 90              | ——            | 90     |
|                             |                        |                    |          |          |                 |               |        |

第 7 表

実施例 25 ~ 27

6,6-ナイロンを6-ナイロン(旭化成工業(株)製、ブライト)に変えた以外は実施例22~24と同じ組成をそれぞれ用い、実施例19と同様の操作を行い、ペレットを作成し、分散形態及び物性を評価した。結果を第7表に示す。

|                                |                            | 実施例 2 5            | 実施例 2 6      | 実施例 2 7       |        |
|--------------------------------|----------------------------|--------------------|--------------|---------------|--------|
| 水添<br>ブロック<br>共重合体<br>(a)成分≒1) | 構造                         | ブロック<br>HTR        | ブロック<br>HTR  | 油展ブロック<br>HTR |        |
|                                | 分子量(×10 <sup>3</sup> )     | 70                 | 170          | 170           |        |
|                                | 結合スチレン<br>量(wt.%)          | 40                 | 35           | 35            |        |
| (D)成分                          | 結合スチレン<br>量(wt.%)          | 80                 | 80           | 80            |        |
|                                | マレイン酸<br>付加率(wt.%)         | 0.5                | 0.5          | 0.5           |        |
| 分散<br>形態<br>(a)成分の分散形態         | 連続相                        | ポリアミド              | ポリアミド        | ポリアミド         |        |
|                                | 分散相                        | PPE+HTR            | PPE+TR       | PPE+HTR       |        |
|                                |                            | PPE相内<br>に分散       | PPE相内<br>に分散 | PPE相内<br>に分散  |        |
| PPEの粒子径 (μm)                   |                            | 1.3                | 1.0          | 0.8           |        |
| 物<br>性                         | アイ<br>ソッド                  | 23℃<br>(kg・cm/cm)  | 65           | 70            | 80     |
|                                |                            | -30℃<br>(kg・cm/cm) | 33           | 36            | 40     |
|                                | 曲げ弾性率(kg/cm <sup>2</sup> ) |                    | 21,000       | 21,000        | 21,000 |
|                                | 熱変形温度(℃)                   |                    | 120          | 120           | 120    |
|                                | 熱安定性(%)                    |                    | 90           | 90            | 90     |

\*1) (a)成分により本発明の(C)成分が構成されている。

第7表から変性ブロック共重合体の未添加系である実施例3、4、10と比較すると常温での耐衝撃性も向上しているが低温(-30℃)での耐衝撃性の改良が顕著であることが分かる。

実施例28~32、比較例14、15

ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、水添ブロック共重合体及び変性ブロック共重合体の組成を第8表に示す組成に変えた以外は実施例19と同様な操作を行い、ペレットを作成し、その特性を評価した。結果を第8表に示す。

第 8 表

|                  |                            | 比較例 1 4            | 実施例 2 8      | 実施例 2 9      | 実施例 3 0      | 比較例 1 5      | 実施例 3 1      | 実施例 3 2      |
|------------------|----------------------------|--------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 配<br>合<br>処<br>方 | (A)PPE(重量部)                | 75                 | 65           | 40           | 30           | 15           | 45           | 40           |
|                  | (B)ポリアミド(重量部)              | 15                 | 25           | 50           | 60           | 75           | 45           | 40           |
|                  | (a)水添ブロック<br>共重合体(重量部)*1)  | 10                 | 10           | 10           | 10           | 10           | 10           | 20           |
|                  | (D)変性ブロック<br>共重合体(重量部)     | 2.5                | 2.5          | 2.5          | 2.5          | 2.5          | 5            | 2.5          |
| 分<br>散<br>形<br>態 | 連続相                        | PPE                | ポリアミド        | ポリアミド        | ポリアミド        | ポリアミド        | ポリアミド        | ポリアミド        |
|                  | 分散相                        | ポリアミド<br>+HTR      | PPE+HTR      | PPE+HTR      | PPE+HTR      | PPE+HTR      | PPE+HTR      | PPE+HTR      |
|                  | (a)成分の分散形態                 | PPE相内<br>に分散       | PPE相内<br>に分散 | PPE相内<br>に分散 | PPE相内<br>に分散 | PPE相内<br>に分散 | PPE相内<br>に分散 | PPE相内<br>に分散 |
| PPEの粒子径(μm)      |                            | —                  | 3.0          | 1.5          | 1.0          | 0.9          | 0.8          | 1.2          |
| 物<br>性           | アイゾッド<br>衝撃強度              | 23℃<br>(kg・cm/cm)  | 6            | 40           | 70           | 75           | 60           | 75           |
|                  |                            | -30℃<br>(kg・cm/cm) | —            | 18           | 30           | 35           | 25           | 38           |
|                  | 曲げ弾性率(kg/cm <sup>2</sup> ) |                    | 20,000       | 22,500       | 22,500       | 23,000       | 20,000       | 23,000       |
|                  | 熱変形温度(℃)                   |                    | 138          | 145          | 135          | 120          | 80           | 130          |
|                  | 熱安定性(%)                    |                    | —            | 75           | 90           | 90           | 85           | 90           |
|                  | 耐油性(kg/cm <sup>2</sup> )   |                    | 不良           | 良            | 良            | 良            | 良            | 良            |

\*1) (a)成分により本発明の(C)成分が構成されている。

第8表から、本発明の組成範囲内にある実施例28～32の組成物は、いずれも熱安定性に優れ、かつ耐熱変形性、耐衝撃性、剛性のバランスに極めて優れたものであることが分かる。

これに対し、比較例14の組成物はポリフェニレンエーテルも連続相を形成し、耐油性、耐熱性、耐衝撃性に極めて劣り、また比較例15の組成物は、ポリフェニレンエーテルの含有量が少なく、耐熱変形性が低いことが分かる。

実施例33～36、比較例16

実施例33～35においては、水添ブロック共重合体単独の代りに水添ブロック共重合体とブロック共重合体(旭化成工業(株)製、タブレン200)とを併用した以外は実施例4と同様の操作を行い、ペレットを作成し、その特性を評価した。結果を第9表に示す。本発明組成範囲内にある実施例33～35はいずれもウェルド強度と熱安定性のバランスが極めて優れたものであることが分かる。水添ブロック共重合体単独使用系の実施例36ではウェルド強度は弱い熱安定性は優れている。不

飽和のブロック共重合体単独使用系である比較例16では熱安定性に劣ることが分かる。

実施例37～40、比較例17

実施例37～39においては、水添ブロック共重合体単独の代りに水添ブロック共重合体とブロック共重合体とを併用した以外は実施例23と同様の操作を行い、ペレットを作成し、その特性を評価した。結果を第9表に示す。本発明組成範囲内にある実施例37～39はいずれもウェルド強度と熱安定性のバランスが極めて優れたものであることが分かる。水添ブロック共重合体単独使用系の実施例40ではウェルド強度は弱い熱安定性は優れている。不飽和のブロック共重合体単独使用系である比較例17では熱安定性に劣ることが分かる。



第 9 表

|                  |   | 実施例 3 3  | 実施例 3 4  | 実施例 3 5  | 実施例 3 6  | 比較例 1 6  |
|------------------|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| 配<br>合<br>処<br>方 | (A)PPE(重量部)   | 45       | 45       | 45       | 45       | 45       |
|                  | (B)ポリアミド(重量部)   | 45       | 45       | 45       | 45       | 45       |
|                  | (a)水添ブロック<br>共重合体(重量部)                                    | 5        | 7        | 3        | 10       | 0        |
|                  | (D)変性ブロック<br>共重合体(重量部)                                    | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
|                  | (b)ジエンブロック<br>共重合体(重量部)                                   | 5        | 3        | 7        | 0        | 10       |
| 分<br>散<br>形<br>態 | 連 続 相   | ポリアミド    | ポリアミド    | ポリアミド    | ポリアミド    | ポリアミド    |
|                  | 分 散 相   | PPE+HTR  | PPE+HTR  | PPE+HTR  | PPE+HTR  | PPE+HTR  |
|                  | (a)成分及び(b)成分<br>の分散形態 *1)                                 | PPE相内に分散 | PPE相内に分散 | PPE相内に分散 | PPE相内に分散 | PPE相内に分散 |
| 物<br>性           | PPEの粒子径 ( $\mu\text{m}$ )                                 | 3.0      | 2.5      | 3.0      | 2.5      | 2.0      |
|                  | アイソッド 23℃<br>衝撃強度 ( $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ ) | 35       | 35       | 37       | 37       | 35       |
|                  | 曲げ弾性率 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )                         | 22,000   | 22,500   | 22,000   | 22,500   | 21,500   |
|                  | 熱変形温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )                              | 138      | 138      | 138      | 138      | 138      |
|                  | 熱安定性 (%)  | 80       | 85       | 70       | 85       | 30       |
|                  | ウェルド強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )                        | 42       | 45       | 30       | 3        | 60       |

\*1) (a)成分及び(b)成分により本発明の(C)成分が構成されている。

(つづく)

第 9 表

|                  |   | 実施例 3 7  | 実施例 3 8  | 実施例 3 9  | 実施例 4 0  | 比較例 1 7  |
|------------------|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| 配<br>合<br>処<br>方 | (A)PPE(重量部)   | 45       | 45       | 45       | 45       | 45       |
|                  | (B)ポリアミド(重量部)   | 45       | 45       | 45       | 45       | 45       |
|                  | (a)水添ブロック<br>共重合体(重量部)                                    | 5        | 7        | 3        | 10       | 0        |
|                  | (D)変性ブロック<br>共重合体(重量部)                                    | 2.5      | 2.5      | 2.5      | 2.5      | 2.5      |
|                  | (b)ジエンブロック<br>共重合体(重量部)                                   | 5        | 3        | 7        | 0        | 10       |
| 分<br>散<br>形<br>態 | 連 続 相   | ポリアミド    | ポリアミド    | ポリアミド    | ポリアミド    | ポリアミド    |
|                  | 分 散 相   | PPE+HTR  | PPE+HTR  | PPE+HTR  | PPE+HTR  | PPE+HTR  |
|                  | (a)成分及び<br>(b)成分の分散形態                                     | PPE相内に分散 | PPE相内に分散 | PPE相内に分散 | PPE相内に分散 | PPE相内に分散 |
| 物<br>性           | PPEの粒子径 ( $\mu\text{m}$ )                                 | 1.8      | 1.8      | 1.5      | 1.5      | 2.0      |
|                  | アイソッド 23℃<br>衝撃強度 ( $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ ) | 43       | 43       | 43       | 45       | 40       |
|                  | 曲げ弾性率 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )                         | 22,000   | 22,500   | 22,500   | 22,500   | 21,500   |
|                  | 熱変形温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )                              | 135      | 135      | 135      | 135      | 135      |
|                  | 熱安定性 (%)  | 90       | 90       | 85       | 90       | 30       |
|                  | ウェルド強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )                        | 55       | 47       | 32       | 7        | 60       |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**